

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/02

C08F 2/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99806610.9

D 2

[43] 公开日 2001 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1303397A

[22] 申请日 1999.7.12 [21] 申请号 99806610.9

[30] 优先权

[32] 1998.7.14 [33] JP [31] 198594/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/03746 1999.7.12

[87] 国际公布 W000/04054 日 2000.1.27

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.24

[71] 申请人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 沟田浩敏 村上智成 佐佐木茂明
石坂浩二

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务
所
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 甲基丙烯酸系聚合物的生产方法

[57] 摘要

本发明涉及一种甲基丙烯酸系聚合物的生产方法，该方法包括如下步骤：在全混型反应器中，借助使用具有特定浓度的链转移剂和具有特定半衰期的游离基引发剂，在 110—160℃ 的聚合温度下进行连续的本体聚合，以致使聚合物的含量在 35—65% 重量的范围内；连续地取出反应混合物并将该反应混合物输送至活塞流型反应器中，同时进行加压，以致使在整个活塞流型反应器中反应混合物的压力不低于某一值；在该活塞流型反应器中，将反应器的内壁温度设置在一特定的温度并使反应混合物通过该反应器，同时借助使用具有特定半衰期的游离基引发剂而使之进行聚合，以致使在出口处聚合物的含量在 50—85% 重量；然后连续地从甲基丙烯酸系聚合物中分离并除去挥发性物质。根据本发明，能在良好生产率下，生产出具有优异可模塑性的甲基丙烯酸系聚合物。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种甲基丙烯酸系聚合物的生产方法, 其中借助使用串联排列的全混型反应器, 活塞流型反应器和挥发性物质除去装置, 生产出了甲基丙烯酸甲酯均聚物或含甲基丙烯酸甲酯单元和丙烯酸烷基酯单元或甲基丙烯酸烷基酯单元(除甲基丙烯酸甲酯以外)的共聚物; 所述方法包含如下步骤:

- a) 将单体或含单体混合物的溶解氧含量降至 2ppm 或更低;
- b) 借助使用 0.01-1.0 摩尔%的硫醇化合物作为链转移剂和在全混型反应器中, 于 110-160℃的聚合温度下半衰期从 10 秒至 1 小时的游离基引发剂, 并借助对反应混合物进行搅拌使之基本均匀, 而在全混型反应器中, 于 110-160℃的聚合温度进行利用低于 5%重量的惰性溶剂的连续溶液聚合或连续本体聚合, 以致使反应区中聚合物含量在 35-65%重量的范围内;
- c) 借助泵连续地取出前面步骤中产生的反应混合物, 并将该反应混合物加至活塞流型反应器, 同时对其进行加压, 以致使反应混合物的压力不低于整个活塞流型反应器中的蒸汽压;
- d) 在活塞流型反应器中, 将活塞流型反应器的内壁温度设定在一段全混型反应器的所述聚合温度至 250℃, 并使该反应混合物通过该活塞流型反应器, 同时借助向其添加并与之混合一种或多种在活塞流型反应器内壁温度下半衰期不大于 1,000 秒的游离基引发剂而使之聚合, 以致使在活塞流型反应器出口处的聚合物含量在 50-85%重量的范围内; 和

e) 然后, 将得到的反应混合物输送至挥发性物质除去装置中, 并在其中连接地分离并除去挥发性物质。

2. 如权利要求 1 所述的甲基丙烯酸系聚合物的生产方法, 其中, 在全混型反应器中的聚合温度在 120-140℃的范围内。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的甲基丙烯酸系聚合物的生产方法, 其中所述共聚物是包含不少于 80%重量甲基丙烯酸甲酯单元和不多于 20%重量丙烯酸烷基酯单元或甲基丙烯酸烷基酯单元(除甲基丙烯酸甲酯

以外)的共聚物。

4. 如权利要求1, 2或3所述的甲基丙烯酸系聚合物的生产方法, 其中, 设置活塞流型反应器的内壁温度, 以致使将活塞流型反应器从入口至出口分成两个或多个区, 其中对着出口的一个所述的区的内壁温度高于对着入口的另一个所述的区的内壁温度。

5. 如权利要求1-4任一项所述的甲基丙烯酸系聚合物的生产方法, 其中, 恰好在活塞流型反应器之前添加两种或多种游离基引发剂, 并与反应混合物混合, 所述每种游离基引发剂的十小时半衰期温度相差5℃或更多。

6. 如权利要求1-5任一项所述的甲基丙烯酸系聚合物的生产方法, 其中, 恰好在活塞流型反应器入口之前的一个位置, 和在活塞流型反应器内的一个或多个位置处, 将游离基引发剂添加至反应混合物中并与之混合以便使之发生聚合, 其中在活塞流型反应器的内壁温度下游离基引发剂的半衰期不大于1,000秒。

7. 如权利要求1-6任一项所述的甲基丙烯酸系聚合物的生产方法, 其中, 在挥发性物质除去装置中分离并除去的未反应单体, 或未反应单体和惰性溶剂的混合物循环至第一段全混型反应器中。

说明书

甲基丙烯酸系聚合物的生产方法

技术领域

本发明涉及一种借助本体聚合连续生产甲基丙烯酸系聚合物的方法。

背景技术

由于与间歇式悬浮聚合相比具有更为优异的生产率；由于无需分散剂或其它助剂，因此，所得的聚合物具有很高的透明度；由于与溶液聚合相比不需要进行反应溶剂的分离；由于在挥发性物质除去之后聚合物中不存在残留的溶剂，因此所得的聚合物具有很高的透明度；由于供至反应区中的游离基引发剂量可以是很少的，因此得到了具有优异耐热分解性的聚合物；因此，长期以来一直在研究开发借助本体聚合的聚甲基丙烯酸甲酯的连续聚合方法。

另一方面，一直还在研究开发溶液聚合的理由是：尽管溶液聚合得到的聚合物，与本体聚合相比具有更差的耐热分解性和更差的可模塑性，但是，溶液聚合容易进行聚合控制。

例如，JP-B52-32665 披露了一种方法，其中具体指出了聚合温度下所用游离基引发剂的半衰期和游离基引发剂的添加量，并且聚合在 130-160℃ 于全混型反应器中进行，以便使得单体的转化度从 50-70%。

此外，JP-A3-111408 披露了一种方法，其中使用在聚合温度下具有 0.5-120 秒半衰期的短寿命游离基引发剂，且聚合在 130-160℃ 于全混型反应器中进行，以便使得单体的转化度从 45-70%。

通常已知的是，在甲基丙烯酸甲酯的本体聚合中，当转化度变得更高时，凝胶效应将使反应速率加速。因此，当借助使用全混型反应器进行本体聚合时，对于每一聚合温度均存在着：在该反应中能在稳定控制下进行操作的临界转化度。因此，在上述 JP-B52-32665 和

JP-A3-111408 中描述的两种方法中,聚合反应将不可避免地在此所述临界转化度或以下进行。当希望在该限制下取得优选的高生产率时,将使用通过升高聚合温度来维持高转化度的方法。

然而,为了改善模塑料所希望的聚合物性能,需要在能降低二聚体和末端双键含量的低温下进行聚合。为此,必须降低聚合温度。这将产生一个问题,即更低的温度将降低转化度并因此将降低生产率。

此外,JP-A54-90284 描述了一种包含如下步骤的本体聚合方法:在均匀搅拌型反应器中于 120-200℃ 的温度下聚合至 30-80% 重量的转化度,然后在活塞流型反应器中于 120-200℃ 的温度下聚合至不低于 90% 重量的转化度。然而在实践中,我们针对甲基丙烯酸甲酯连续本体聚合的研究表明:这种本体聚合极难在活塞流型反应器中,以不低于 90% 转化度稳定地生产聚合物,此外,这种本体聚合将很难生产出具有优异质量和良好生产率的聚合物。

此外,在 JP-B59-21325 和 JP-B1-49295 中,披露了借助使用一全混型反应器和后续的活塞流型反应器连续生产甲基丙烯酸甲酯基浆料的方法。在这些出版物中描述的方法是浆料的生产方法,所述浆料是借助铸塑和聚合形成片材的前体。在这些方法中,为了使残留在第一段全混型反应器中的浆料中的引发剂分解将安装活塞流型反应器,并由此产生不会进行后聚合的稳定的浆料。因此,这些出版物中描述的方法的目的是:以经济的方式生产出不含残留引发剂并具有良好的流动性的浆料。因此,在活塞流型反应器第二段不涉及供给另外的游离引发剂,并且最终的转化度为 40% 重量或更低。如果根据这些出版物的教导生产甲基丙烯酸系聚合物并用作模塑料的话,最终的聚合物将含有高含量的末端双键,由于聚合时间极短,游离基引发剂的用量极多,因此耐热分解性将很差。因此,从这些性能来看,该聚合物是不利的。

至于连续的溶液聚合,在全混型反应器中,借助使用 10-25% 重量惰性溶剂而进行连续聚合的方法描述于 JP-A63-57613 和 JP-A1-79209 中;借助使用 5-29% 重量惰性溶剂,在全混型反应器和一后续全混型反应器或活塞流型反应器中进行连续聚合的方法描述于

JP-A7-206906 和 JP-A8-253507 中;借助使用不多于 40%重量惰性溶剂,在两个或多个反应器中进行连续聚合的方法描述于 JP-A1-172401 中;借助使用全混型罐和与之串联连接的活塞流型反应器,并在 10-40%重量溶剂的存在下进行连续聚合,而生产甲基丙烯酸系聚合物的方法,描述于 JP-B 40-22200 中。在这些出版物中描述的所有方法中,使用了至少 5%重量,绝大多数不少于 10%重量的溶剂,以便抑制凝胶效应并由此有利于对反应的控制。然而,使用不少于 5%重量溶剂的这些方法将产生一系列问题,其中,由于缓慢的聚合速率因此它们的生产率将是很低的,并且从经济的角度考虑它们也是不利的;其中使用水量游离基引发剂将增加聚合物的末端双键含量并因此降低耐热分解性;其中需要对大量溶剂进行分离和回收,从而对挥发性物质的分离步骤将增加严重的负担。

此外,JP-A58-132002 披露了一种在特定反应器中进行连续聚合反应的方法,所述反应器通过全混型反应器与活塞流型反应器组合而形成,同时将 1-30%重量的异丁酸甲酯用作惰性溶剂。然而,该方法需要在活塞流型反应器使用特定的螺杆搅拌器,因此从经济的角度考虑这是不利的。此外,该方法将难于增加工业规模的容量

发明概述

鉴于现有技术的上述问题便完成了本发明,并且本发明的目的在于提供一种具有优异的可模塑性的甲基丙烯酸系聚合物的生产方法,所述方法具有良好的生产率。

本发明涉及一种甲基丙烯酸系聚合物的生产方法,其中,借助于串联排列的全混型反应器,活塞流型反应器和挥发性物质除去装置,生产出了甲基丙烯酸甲酯均聚物或含甲基丙烯酸甲酯单元和丙烯酸烷基酯单元或甲基丙烯酸烷基酯单元(除甲基丙烯酸甲酯以外)的共聚物;所述方法包含如下步骤:

- a) 将单体或含单体混合物的溶解氧含量降至 2ppm 或更低;
- b) 借助使用 0.01-1.0 摩尔%的硫醇化合物作为链转移剂和和在聚合温度下半衰期从 10 秒至 1 小时的游离基引发剂,并借助对反应混合物

进行搅拌使之基本均匀，而在全混型反应器中，于 110-160℃ 的聚合温度进行利用低于 5% 重量的惰性溶剂的连续溶液聚合或连续本体聚合，以致使反应区中聚合物含量在 35-65% 重量的范围内；

c) 借助泵连续地取出前面步骤中产生的反应混合物，并将该反应混合物加至活塞流型反应器，同时对其进行加压，以致使反应混合物的压力不低于整个活塞流型反应器中的蒸汽压；

d) 在活塞流型反应器中，将活塞流型反应器的内壁温度设定在第一段全混型反应器的所述聚合温度至 250℃，并使该反应混合物通过该活塞流型反应器，同时借助向其添加并与之混合一种或多种在活塞流型反应器内壁温度下半衰期不大于 1,000 秒的游离基引发剂而使之聚合，以致使在活塞流型反应器出口处的聚合物含量在 50-85% 重量的范围内；和

e) 然后，将得到的反应混合物输送至挥发性物质除去装置中，并在其中连接地分离并除去挥发性物质。

本发明能提供具有高透明度和优异可模塑性的甲基丙烯酸系聚合物，以及在经济上有利的生产方法。

实施本发明的最佳方式

本发明的生产方法可用于生产甲基丙烯酸系聚合物，即甲基丙烯酸甲酯均聚物或共聚物。在共聚物的情况下，优选用于生产包含不少于 80% 重量甲基丙烯酸甲酯单元和不多于 20% 重量丙烯酸烷基酯单元或甲基丙烯酸烷基酯单元（除甲基丙烯酸甲酯以外）的共聚物。

前述聚合物的每一种均是通过用作单体的甲基丙烯酸甲酯的均聚，或通过用作单体的包含甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯（除甲基丙烯酸甲酯以外）单体混合物的共聚合而得到。

在共聚合的情况下，与甲基丙烯酸甲酯结合使用的丙烯酸烷基酯选自：具有 1-18 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯。其具体的例子包括：丙烯酸烷基酯，所述烷基如甲基，乙基，正丙基，正丁基，2-乙基己基，十二烷基和硬脂基。

与甲基丙烯酸甲酯结合使用的甲基丙烯酸烷基酯选自：具有 2-18

个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯。其具体例子包括：具有与上述烷基相同的甲基丙烯酸烷基酯，但甲基除外。

根据本发明得到的甲基丙烯酸系聚合物的优选例子包括甲基丙烯酸甲酯的均聚物，即聚甲基丙烯酸甲酯；和甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸烷基酯的共聚物，所述丙烯酸烷基酯选自丙烯酸甲酯，乙酯和丁酯。

甲基丙烯酸甲酯的聚合活性不同于与其共聚的其它甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯。因此，得到含有上述组分的共聚物将是希望的；所添加的单体混合物的组分应根据单体的聚合活性而进行适当选择。例如，当将甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯进行共聚合时，所添加的单体混合物的组分优选确定为：包含不少于 70% 重量的甲基丙烯酸甲酯和不多于 30% 重量丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯。

在实施本发明时，借助将惰性气体（例如氮气）引入原始单体中或借助将原始单体保持在减压下一预定的时间周期，首先要将溶解氧的含量降至 2ppm 或更低。在使用惰性溶剂进行溶液聚合的情况下，借助与上述相同的方式，对由原始单体和惰性溶剂组成的混合物进行处理，也将解氧的含量降至 2ppm 或更低。如果溶解氧的含量大于 2ppm，不仅聚合反应将不稳定，而且在反应混合物长时间保持于高温下的聚合步骤中，可能会容易地形成有色组份。优选地，将溶解氧含量降至 1ppm 或更低。

将以上述方式从其中除去溶解氧的单体或含单体混合物与作为链转移剂的硫醇化合物，以及游离基聚合引发剂混合。将所得到的主要由甲基丙烯酸甲酯组成的含单体混合物连续供至一全混型反应器（下文称之为“第一反应器”）中。

能用于本发明的硫醇化合物可以选自带有 3-18 个碳原子的硫醇，包括带有烷基基团或取代的烷基基团的伯、仲和叔硫醇，如正丁基硫醇，异丁基硫醇，正辛基硫醇，正十二烷基硫醇，仲丁基硫醇，仲十二烷基硫醇和叔丁基硫醇；芳基硫醇，如苯基硫醇，甲苯硫醇和 4-叔丁基-邻甲苯硫醇；巯基乙酸及其酯；和硫代乙二醇（ethylene thioglycol）。这些硫醇可以单独使用或两种或多种结合使用。在这些

硫醇中,优选的是叔丁基硫醇,正丁基硫醇,正辛基硫醇和正十二烷基硫醇。

通过硫醇的链转移反应封端的聚合物具有优异的耐热分解性,并且,当末端硫醇基团对聚合物所有末端基团的比例变得更高时,将得到具有更为优异耐热分解性的聚合物。然而,如果所述比例太高,所得到的聚合物将具有降低的聚合度并且将使产品的强度降低。因此,为了取得适用于模塑目的的聚合度(在本发明中,优选的是,在最终除去挥发性物质之后,聚合物的重均分子量在 70,000 至 150,000 的范围内),同时保留产品强度,并获得具有优异耐热分解性的聚合物;以单体计,硫醇的用量在 0.01-1.0 摩尔%,优选在 0.05-0.5 摩尔%。

当借助溶液聚合实施本发明时,可以将熟知的溶剂,如甲醇,乙醇,甲苯,二甲苯,丙酮,甲基异丁基酮,乙基苯,甲乙酮或乙酸丁酯用作惰性溶剂。尤其优选的是甲醇,甲苯,乙基苯,乙酸丁酯等。

对于溶液聚合而言,惰性溶剂的用量必须低于 5%重量。而对于本体聚合,优选的是不使用惰性溶剂。然而,只要溶剂的用量低于 5%重量,就能产生本发明的作用。即,在不损害耐热分解性(即没有常规溶液聚合的缺点)下,在少量聚合引发剂的帮助下能有效地增加转化度,同时利用类似于本体聚合的凝胶效应,并且也能生产出具有优异耐热分解性和良好生产率的聚合物。如果惰性溶剂的用量不低于 5%,凝胶效应将与现有技术的情况一样受到抑制,并因此不能产生本发明的作用。

重要的是,在全混型反应器中使用的游离基聚合引发剂,在第一反应器的聚合温度下具有 10 秒至 1 小时的半衰期。其半衰期低于 10 秒,那么绝大多数游离基引发剂将在均匀分散于第一反应器中之前分解,造成游离基引发剂利用率不希望的降低。此外,形成的低聚物量将增加,从而降低所得到甲基丙烯酸系聚合物的耐热分解性。另外还可能增加搅拌强度并由此使得游离基引发剂在分解之前分散。然而,这将需要很大的搅拌功率并因此造成经剂上的缺点。优选的是,使用半衰期不低于 120 秒的游离基引发剂。

另一方面，如果使用半衰期大于 1 小时的游离基引发剂，那么，往往会在第一反应器中形成大量聚合物，并因此使之难于进行稳定的操作。此外，如果由于动力故障所使操作突然中断，反应混合物的聚合仍将进行至其粘度变得很高并且使之难于再进行操作的程度。优选的是，使用半衰期不大于 30 分钟的游离基引发剂。

在本发明中，游离引发剂“在聚合温度下的半衰期”采用由 Nippon Oil & Fats Co., Ltd. 和 Wako Pure Chemical Industries Ltd. 出版的熟知的产品目录中所述的值。

在本发明中，在全混型反应器中使用的游离基引发剂的半衰期，在聚合温度下从 10 秒至 1 小时，优选从 120 秒至 30 分钟。在下面将描述的活塞流型反应器中，使用在活塞流型反应器内壁温度下半衰期不大于 1,000 秒的游离基引发剂。考虑到聚合温度，游离基引发剂可以选自：有机过氧化物，如叔丁基过氧 3,5,5-三甲基己酸酯，叔丁基过氧月桂酸酯，叔丁基过氧异丙基单碳酸酯，叔己基过氧异丙基单碳酸酯，叔丁基过氧乙酸酯，1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷，1,1-二(叔-丁基过氧)环己烷，叔丁基过氧 2-乙基己酸酯，叔丁基过氧异丁酸酯，叔己基过氧 2-乙基己酸酯，二叔丁基过氧化物和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷；偶氮化合物，如 2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈，1,1'-偶氮二(1-环己腈)，2,2'-偶氮二异丁腈，2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)，2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯，2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)和 2,2'-偶氮二(2-甲基丙烷)；等。

此外，在本发明的生产方法中，引入全混型反应器中的反应混合物在 110-160℃ 的聚合温度下必须进行搅拌，以便使之基本均匀。如果聚合温度低于 110℃，由于凝胶效应而使聚合速度的加速将得以增加，以致使能在仅仅是低的转化度下容易地进行稳定的操作。由于生产率的降低，因此这将在经济上是不利的。优选的是，聚合温度不低于 120℃。

另一方面，如果聚合温度高于 160℃，那么聚合反应将是稳定的并且转化度能增加。然而，由于形成了非常大量的二聚体，因此，在除

去挥发性物质之后的聚合物将显示出降低的透明度和机械强度。此外，考虑到聚合物的立构规整性，间规聚合物比例将减少，以便使聚合物的热变形温度降低。此外，已知的是，当包含在聚合物中丙烯酸烷基酯（作为共聚组份）的含量增加时，其热变形温度将降低，但其耐热分解性将得以改善。通常，当借助使用固定比例的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸烷基酯生产聚合物时，较低的聚合温度将增加间规聚合物的比例，并因此使热变形温度升高。因此，如果聚合温度低时，能得到这样的聚合物，其热变形温度等于在高聚合温度下生产的聚合物的热变形温度，尽管丙烯酸烷基酯含量的增加将改善耐热分解性。这样的共聚物是结合高热变形温度与高耐热分解性的聚合物，并因此具有巨大的工业优越性。因此，更为优选的是，聚合温度不高于 140°C 。

根据聚合温度确定游离基引发剂的用量，平均停留时间和希望的转化度。然而，为了得到具有低末端双键含量并因此具有优异耐热分解性的聚合物，考虑到工业生产率，优选的是，其用量的上限为 5.0×10^{-5} 摩尔/摩尔单体，而其下限为 5.0×10^{-6} 摩尔。

优选的是，以在全混型反应器中的平均停留时间在 1-6 小时范围内这样的方式实施本发明。当平均停留时间保持在该范围内时，不仅能稳定地控制聚合，而且能生产出具有优异可模塑性的聚合物。如果停留时间少于 1 小时，那么需要增加游离基引发剂的用量。游离基引发剂用量的增加，不仅将使得聚合反应难以控制，而且，由于聚合物末端双键含量的增加，因此，将难于得到具有优异耐热分解性的聚合物。更为优选的是，平均停留时间低于 2 小时。另一方面，如果所述的平均停留时间多于 6 小时的话，不仅将造成生产率的下降，而且将使二聚体的形成量增加。更优选的是，平均停留时间不大于 5 小时。

由于聚合反应和搅拌的结果，在反应区中将产生热量，因此，借助除去热量，或在某些场合借助加热，将第一反应器的温度调节至预定的聚合温度。可以根据任何熟知的方法进行温度控制。例如，可以采用各种方法，如借助与通过安装在反应区中的导流筒或盘管的热介质的夹套热交换，而除去热量或加热；提供冷却的单体混合物；以及

循环冷却。

此外，在本发明中，极其重要的是，在全混型反应器中，反应混合物的聚合物含量(%重量)，即转化度(ϕ)维持在基本上恒定值，该值的范围限定在 $35 \leq \phi \leq 65$ 。如果转化度(ϕ)大于上面限定的上限，将不能取得令人满意的混合和热交换，使之难于进行稳定的操作。如果转化度(ϕ)低于上面限定的下限，在顺序的活塞流型反应器中将不能产生足够的凝胶效应，将使最终的转化度降低。这增加了主要由未反应单体组成的挥发性物质的分离成本，并因此降低了工业价值。因此，转化度(ϕ)必须保持在上述范围内。此外，能更经济地且更稳定地生产甲基丙烯酸系聚合物的优选条件是：聚合温度在 120°C 至 140°C ，转化度(ϕ)在 40-55%重量的范围内。

用于本发明的全混型反应器可以包含：备有入口部分，出口部分和搅拌器的罐型反应器。所述搅拌器需要具有在整个反应区中的混合能力。

在本发明中，进一步的聚合随后在活塞流型反应器中进行(下面称之为“第二反应器”)。

在本发明中，从全混型反应器中取出于先前步骤中产生的反应混合物并将其输送至活塞流型反应器中的操作可以借助泵来进行。该泵优选包括市售的齿轮泵。使用泵取出反应混合物，不仅使得反应混合物能稳定地输送至下面的步骤，而且能随后安装的活塞流型反应器的内压升高至高于反应混合物的蒸汽压。

活塞流型反应器的内压必须高于反应混合物的蒸汽压。优选的是，所述内压在 $5-40\text{kg/cm}^2\text{G}$ 的范围内并且高于反应混合物的蒸汽压。通过将第二反应器的内压维持在高于反应混合物蒸汽压的水平，能抑制反应混合物发泡，因此，可以防止第二反应器被泡沫阻塞。

借助在活塞流型反应器中进行进一步的聚合，能增加最终聚合物的含量(或转化度)，从而减轻后续挥发性物质除去步骤的负担。因此，本发明提供了经济上有利的、具有巨大工业价值的生产方法。此外，借助在活塞流型反应器中进行进一步的聚合，即使在第一段全混型反

反应器中的转化度较低，从经济的角度考虑，该方法也是十分有利的。因此，借助降低全混型反应器的聚合温度，该方法能够在聚合物的热变形温度和耐热分解性方面取得巨大的改进。

当进一步的聚合允许在本发明的活塞流型反应器中进行时，重要的是，将该活塞流型反应器的内壁温度预先设置在第一段全混型反应器的聚合温度至 250℃ 的范围内。如果温度低于第一段全混型反应器的聚合温度，第二反应器可能由于第二反应器壁表面粘度的增加而造成阻塞，因而，长时期的操作将是不可能的。如果第二反应器的内壁温度高于 250℃，反应混合物的温度将由于热交换而升高。这将使得游离基引发剂迅速分解并因此不可能充分提高。优选的是，所述温度为 200℃ 或更低。

在本发明中，优选的是，根据由于聚合所产生的热所致的反应混合物温度的升高，而将活塞流型反应器从入口至出口分成两个或多个区，其中对着出口的一个所述的区的内壁温度高于对着入口的另一个所述的区的内壁温度。这将使之能够在抑制二聚体形成和减少游离基引发剂迅速分解的同时，有效地提高转化度。

此外，当进一步的聚合能够在本发明的活塞流型反应器中进行时，重要的是，在第二反应器的内壁温度下添加一种或多种半衰期不大于 1,000 秒的游离基引发剂。如果半衰期大于 1,000 秒，转化度将升高，其中部分反应混合物位于第二反应器壁表面附近并因此具有低的流动性。如果这种现象长时间持续的话，第二反应器可能会被阻塞。为了避免这样的现象，关键的是使半衰期不大于 1,000 秒。更优选的是，使半衰期不大于 500 秒。另一方面，如果半衰期不适当地短的话，从操作的角度考虑不会发生任何影响，但游离基引发剂将被迅速分解，从而阻止了转化度的充分升高。结果是，在通过第二反应器期间仅仅形成了二聚体，这将使聚合物具有很差的性能。为此，优选的是，使用半衰期不低于 0.1 秒的游离基引发剂。

此外，在本发明中，在这样的方式生产聚合物，即在活塞流型反应器出口处的最终转化度在 50-80% 重量的范围内。如果最终转化度低

于 50%重量,借助仅仅使用一个全混型反应器生产聚合物,在经济上将是有益的。另一方面,如果最终转化度大于 85%重量,所得到的聚合物将显示出明显降低的流动性,因而不能稳定地输送。最终转化度优选在 55-85%重量,更优选的是,在 60-80%重量的范围内。

为了更为有效地实施本发明,优选的是,活塞流型反应器包括内装静态混合器的管式反应器。使用静态混合器不仅简化了设备的结构,而且无需搅拌动力和相应的设备。这将使设备的成本降低,此外还将使运行成本降低。可以使用任何市售的静态混合器。其优选的例子包括:由 Noritake Ceramics Co., Ltd. 出售的静态混合器和由 Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 出售的 Sulzer 混合器。

本发明优选以这样的方式实施,即在活塞流型反应器中,反应混合物的平均停留时间在 1 分钟至 1 小时的范围内。如果该平均停留时间少于 1 分钟,将不能充分地使转化度升高。另一方面,如果该平均转化度大于 1 小时,将使形成的二聚体量不希望地增加并使生产率下降。

用于该活塞流型反应器的游离基引发剂的优选添加方法为:在活塞流型反应器的入口处,借助与其串联排列的独立的静态混合器,使反应混合物与游离基引发剂进行预混合;然后通过该活塞流型反应器。

为此,可以使用单一的游离基引发剂或两种或多种游离基引发剂的混合物。当使用两种或多种游离基引发剂时,优选的是,所述每种游离基引发剂的十小时半衰期温度彼此相差 5℃ 或更多。这使得聚合能更为充分地进行。

此外,优选的是,根据反应混合物的温度升高,在恰好在活塞流型反应器入口之前的位置和在第一反应器内的一个或多个位置,添加一种或多种游离基引发剂。这另外将使得聚合能有效地进行。在这种情况下,优选的是,添加所选游离基引发剂的混合物,以致使其在第二反应器内壁温度下的半衰期不大于 1,000 秒,并且使得其十小时半衰其温度从其入口至出口侧渐渐地变得更长。

在这种情况下,优选的是,以 5.0×10^{-6} 至 5.0×10^{-5} 摩尔/摩尔单体的用量添加游离基引发剂,所述单体将转换成反应混合物的量。

在本发明中，十分重要的是，活塞流型反应器在上述限制的条件下进行操作。通过采用上述特定的条件，首先，能够在不低于 50% 生理的聚合物含量下稳定地进行连续的本体聚合，并且能在使用低于 5% 重量惰性溶剂下进行连续的溶液聚合，这在现有技术中是不可能实现的。此外，本发明的生产方法能够提供具有优异耐热分解性和良好可模塑性的甲基丙烯酸系聚合物，该方法在工业上是有利的。

在上述聚合步骤之后，本发明的生产方法包括：分离并除去主要由未反应单体组成的挥发性物质的步骤。优选的是，在降压下于 200-290℃ 对具有预定转化度的连续输送的反应混合物进行加热，以便连续地分离并除去绝大多数主要由未反应单体组成的挥发性物质。

由于该分离和除去步骤的结果，构成聚合物中挥发性物质的二聚体和残留单体的含量分别被降至不大于 1,000ppm 和不大于 3,000ppm。如果其含量超出上述范围，不仅热变形温度将降低，而且往往会出现模塑缺陷，如银光起泡 (silver blisters)，并因此使可模塑性下降。此外，优选的是，将残留的硫醇量降低至不大于 50ppm。这能抑制由于模塑期间的加热使聚合物产生颜色。

为了在不降低机械强度下开发出良好的可模塑性，借助本发明的生产方法得到的聚合物的重均分子量优选在 70,000 至 150,000 的范围内。

当用上述方式生产的甲基丙烯酸系聚合物用作模塑材料时，可以向其中添加润滑剂，如高级醇和高级脂肪酸酯。此外，如果需要，也可以向其中添加紫外光吸收剂，热稳定剂，着色剂，抗静电剂等。

根据本发明得到的甲基丙烯酸系聚合物的特征在于：当用作模塑材料时，它们显示出优异的性能，特别是优异的可模塑性。聚合物的可模塑温度范围能用作：可模塑性是好还是差的判断标准，温度范围越宽表示可模塑性越好。

该温度范围的下限主要根据模塑材料的流动性来确定。这能通过改变平均聚合度，共聚组份的用量，以及增塑剂的用量而容易地进行控制。然而，如果该下限温度借助增加流动性而降低的话，热变形温

度，机械强度和其它性能也将同时下降。因此，在实践中，将难于降低下限温度。

另一方面，前述温度范围的上限取决于耐热分解性和模塑材料的挥发物含量。此外，聚合物的耐热分解性主要由：由于游离基的封端反应的结果而在聚合物两端形成的双键数量，以及丙烯酸烷基酯的共聚合量来确定。由于带较少双键含量的聚合物具有优异的耐热分解性，因此，优选的是，游离基引发剂的添加应尽可能的少。此外，当通过硫醇的链转移反应而封端的聚合物端部的数量变得更多时，得到的聚合物将具有更为优异的耐热分解性。此外，当共聚合的丙烯酸烷基酯的量增加时，所得到的聚合物将具有更为优异的耐热分解性。然而，当共聚合的丙烯酸烷基酯的量增加时，所得到的共聚物的玻璃化转移温度将下降，并因此使热变形温度降低。因此，当希望高热变形温度的共聚物用作模塑材料时，对丙烯酸烷基酯的共聚合量将有限制。因此，为了在不降低热变形温度下增加共聚合的丙烯酸烷基酯的量，可以借助降低聚合温度而升高玻璃化转移温度，并由此取得所得富含间规聚合物的立构规整度。于是，能相应地增加共聚合丙烯酸烷基酯的量。为了获得具有高热变形温度和高耐热分解性的甲基丙烯酸系聚合物，优选的是，间规聚合物与杂同立构聚合物的比例（即 S/H 比）不低于 1.22 并且不大于 1.40。

由于上述的原因，将高热变形温度与耐高温分解性相结合并且具有优异可模塑性的甲基丙烯酸系聚合物能在相对低的聚合温度以及良好的生产率下生产。即，通过使用一全混型反应器和后续的活塞流型反应器，借助在特定条件下的聚合，本发明完成了“生产具有优异可模塑性同时改善生产率的聚合物”的目的，这在现有技术中是不能实现的。

此外，在本发明中，在挥发性物质除去步骤中分离和除去的未反应的单体和惰性溶剂可以循环至第一段全混型反应器中，这将带来辅助的经济上的优点。

本发明能得到具有优异耐热分解性并因此具有高的可模塑上限温

度的甲基丙烯酸系聚合物。因此，具有宽模塑温度范围和优异可模塑性的模塑材料能通过工业上优异的方法获得。

借助取得其优异透明度和耐候性的绝大部分，通过本发明的方法生产的甲基丙烯酸系聚合物能用于各个领域，如照明，信号板和汽车上。近年来，它们还能用于光学用途，如光学透镜，光盘基材和塑料光学纤维。此外，根据本发明得到的聚合物适用于制备在注塑期间需要在筒中长时间停留的大尺寸模塑制品，和需要高树脂温度的薄壁模塑制品。

另外，本发明借助下面的实施例进一步阐明。然而，这些实施例并不构成对本发明范围的限制。

在实施例中获得的聚合物的性能是根据下面的步骤进行评估的。

(耐热分解性的评估)

利用热重量分析法(SSC500;由 Seiko Electronic Industry Co., Ltd. 制造),以 5℃/分钟的加热速率,于空气中将聚合物粒料加热至 400℃。其耐热分解性通过弯曲温度(℃)来表达。

(通过 GPC 确定分子量)

与两个 GMHLX 柱(由 Tosoh 公司制造)一起使用 HLC-8020 测量装置(由 Tosoh 公司制造)。将 THF 用作溶剂,并将借助静止溶解制得并且深度为 0.1g/dl 的溶液用作试样。通过使用 TSK 标准聚苯乙烯(由 Tosoh 公司制造)构成工作曲线。参考该工作曲线,借助市售 GPC 数据处理器(由 Tosoh 公司制造的 SC-8010 数据处理器)确定重均分子量(Mw)。

(立构规整度)

根据在聚合物的 NMR 光谱中发现的甲基丙烯酸甲酯组分的 α -甲基信号,其立构规整度由间规聚合物所具有的信号与杂同立构聚合物所具有的信号的面积比(即 S/H 比)表达。

实施例 1

将氮气引入由 98%重量提纯的甲基丙烯酸甲酯和 2%重量丙烯酸甲酯组成的单体混合物中,以致使其溶解氧的含量降至 0.5ppm。然后,将该单体混合物与 0.157 摩尔%(0/23%重量)的正辛基硫醇和每摩尔单

体 1.0×10^{-5} 摩尔作为游离基引发剂的 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷(0.003%重量)。将该原始单体混合物连续地输送至受控的全混型反应器中,以便使聚合温度为 135°C ,并在搅拌下在其中进行聚合。

在该聚合温度下,游离基引发剂的半衰期为 230 秒。以在反应区中平均停留时间为 3.0 小时这样的方式进行聚合。

然后,连续从第一反应器中取出反应混合物。在内装 SMX Sulzer 混合器(由 Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 制造)处,另外将 6.6×10^{-6} 摩尔/摩尔单体(0.002 重量%)1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷加至其中之后,将该反应混合物输送至其中安装有静态混合器的管式反应器(由 Noritake Ceramics Co., Ltd. 制造)中。

将管式反应器的内壁温度设置在 150°C 。在该内壁温度下游离基引发剂的半衰期为 54 秒。平均停留时间为 30 分钟。将内部压力设置在 $25\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 。

接着,连续地将反应混合物从管式反应器的出口处输送至于 230°C 的排气式挤出机型的挤出机中,在该挤出机中,主要由未反应单体组成的挥发性物质于 270°C 被分离除去,以便得到聚合物。

当在各步骤中对聚合物性能进行检测时,在全混型反应器的出口处反应混合物的聚合物含量为 47%重量,而在管式反应器出口处的聚合物含量为 58%重量。在分离挥发性物质之后得到的聚合物,其残留单体含量为 250ppm,残留二聚合体含量为 300ppm,而残留硫醇含量为 20ppm。

如表 3 所示,对该聚合物性能的评估得到的数据表明:该聚合物是具有十分优异耐热分解性的聚合物。

甚至在连续操作 360 小时时,聚合控制与不会遇到任何问题。此外,在操作完成之后观察反应器内部时,观察不到沉积物粘附至设备上或形成外加物质。

实施例 2-6

用与实施例 1 相同的方法得到具有如表 3 所示性能的聚合物,所不

同的是,使用示于表 1 和 2 中的原始物质和条件。在所有实施例 2-6 中,在连续操作 360 小时期间,不会遇到聚合控制的问题。此外,在操作完成之后观察反应器内部时,观察不到沉积物粘附至设备上或形成外加物质。

表 2 中使用的术语“后添加”表示:恰好在入口之前的位置添加引发剂之后,在反应混合物流动通过活塞流型反应器的方向的中间位置进一步添加引发剂。

对比例 1

将氮气引入由 98%重量提纯的甲基丙烯酸甲酯和 2%重量丙烯酸甲酯组成的单体混合物中,以致使其溶解氧的含量降至 0.5ppm。然后,将该单体混合物与 0.157 摩尔%(0.23 重量%)的正辛基硫醇和 1.0×10^{-5} 摩尔/摩尔单体(0.0015 重量%)作为游离基引发剂的二叔丁基过氧化物混合。将该原始单体混合物连续地输送至控制的全混型反应器中,以便使聚合温度为 165℃,并在搅拌下于反应器中进行聚合。

在该聚合温度下,游离基引发剂的半衰期为 420 秒。以在反应区中平均停留时间为 4.0 小时这样的方式进行聚合。

然后,连续地从反应器中取出反应混合物并输送至排气挤出机型的挤出机中,在该挤出机中,主要由未反应单体组成的挥发性物质被分离除去,以便得到聚合物。

当在各步骤中对聚合物性能进行检测时,在全混型反应器的出口处反应混合物的聚合物含量为 58%重量。在分离挥发性物质之后得到的聚合物,其残留单体含量为 300ppm,残留二聚体含量为 2,000ppm,而残留硫醇含量为 20ppm。

如表 3 所示,对该聚合物性能的评估得到的数据表明:该聚合物与实施例 1 的聚合物相比,是具有更耐热分解性的聚合物。

对比例 2

将氮气引入由 98%重量提纯的甲基丙烯酸甲酯和 2%重量丙烯酸甲酯组成的单体混合物中,以致使其溶解氧的含量降至 0.5ppm。然后,将该单体混合物与 0.157 摩尔%(0.23 重量%)的正辛基硫醇和 3.5×10^{-5}

摩尔/摩尔单体(0.008 重量%)作为游离基引发剂的 2,2'偶氮二异丁腈混合。将该原始单体混合物连续地输送至控制的全混型反应器中,以便使聚合温度为 150℃,并在搅拌下于反应器中进行聚合。

在该聚合温度下,游离基引发剂的半衰期为 3.5 秒。以在反应区中平均停留时间为 4.0 小时这样的方式进行聚合。

然后,连续地从反应器中取出反应混合物并输送至排气挤出机型的挤出机中,在该挤出机中,主要由未反应单体组成的挥发性物质被分离除去,以便得到聚合物。

当在各步骤中对聚合物性能进行检测时,在全混型反应器的出口处反应混合物的聚合物含量为 57%重量。在分离挥发性物质之后得到的聚合物,其残留单体含量为 290ppm,残留二聚合体含量为 1300ppm,而残留硫醇含量为 20ppm。

如表 3 所示,对该聚合物性能的评估得到的数据表明:该聚合物与实施例 1 的聚合物相比,是具有更差耐热分解性的聚合物。

对比例 3 和 4

用与实施例 1 相同的方法进行聚合,所不同的是,使用示于表 1 和 2 中的原始材料和条件。然而,由于管式反应器的阻塞,因此长期操作是不可能的。

对比例 5

用与实施例 1 相同的方法得到具有如表 3 所示性能的聚合物,所不同的是,借助使用表 1 和 2 中示出的原始材料和条件进行溶液聚合。虽然能进行稳定的操作,但结果表明,如此得到的聚合物具有特别差的耐热分解性。

对比例 6

用与实施例 1 相同的方法得到具有如表 3 所示性能的聚合物,所不同的是,借助使用表 1 和 2 中示出的原始材料和条件。虽然能进行稳定的操作,但结果表明,如此得到的聚合物具有特别差的耐热分解性。

表 1

实施例号	输送至全混型反应器的原始材料的组分				
	甲基丙烯酸 甲酯 (wt%)	共聚单体 (wt%)	惰性溶剂 (wt%)	游离基引发剂 (摩 尔/摩尔单体)	硫醇 (摩尔%)
1	98	MA 2	无	(a) 1.0×10^{-5} (0.003wt%)	0.157 (0.23wt%)
2	98	MA 2	无	(a) 1.2×10^{-5} (0.0036wt%)	0.171 (0.25wt%)
3	98	MA 2	无	(a) 1.0×10^{-5} (0.003wt%)	0.157 (0.23wt%)
4	100	MA 0	无	(b) 2.2×10^{-5} (0.0050wt%)	0.171 (0.25wt%)
5	95	MA 2	甲醇 3	(a) 1.0×10^{-5} (0.003wt%)	0.157 (0.23wt%)
6	95	MA 2	甲苯 3	(a) 1.0×10^{-5} (0.003wt%)	0.157 (0.23wt%)
对比例 1	98	MA 2	无	(c) 1.0×10^{-5} (0.0015wt%)	0.157 (0.23wt%)
对比例 2	98	MA 2	无	(d) 3.5×10^{-5} (0.008wt%)	0.157 (0.23wt%)
对比例 3	98	MA 2	无	(a) 1.0×10^{-5} (0.003wt%)	0.157 (0.23wt%)
对比例 4	98	MA 2	无	(a) 1.0×10^{-5} (0.003wt%)	0.157 (0.23wt%)
对比例 5	78	MA 2	甲醇 20	(a) 2.5×10^{-5}	0.157
对比例 6	98	MA 2	无	(c) 1.0×10^{-5} (0.0015wt%)	0.157

表 1(续)

实施例号	聚合条件			
	聚合温度 (℃)	停留时间(小时)	聚合物含量(wt%)	半衰期 (秒)
1	135	3.0	47	230
2	130	3.0	45	370
3	135	3.0	47	230
4	125	4.0	43	43
5	135	3.0	46	230
6	135	3.0	46	230
对比例 1	165	4.0	58	420
对比例 2	150	4.0	57	3.5
对比例 3	135	3.0	47	230
对比例 4	135	3.0	47	230
对比例 5	135	3.0	46	230
对比例 6	165	3.0	58	420

MA: 丙烯酸甲酯。

Mercaptan: 正辛基硫醇。

游离基引发剂:

(a) 1, 1-二(叔丁基过氧)-3, 3, 5-三甲基环己烷。

(b) 2, 2'-偶氮二异丁酸二甲酯

(c) 二叔丁基过氧化物。

(d) 2, 2'-偶氮二异丁腈。

表 2

在活塞流型反应器中的聚合条件					
实施例号	游离基引发剂的添加量 (摩尔/摩尔单体)	反应器温度 (℃)	半衰期 (秒)	停留时间 (分)	聚合物含量 (wt%)
1	入口: (a) 6.6×10^{-4} (0.002wt%)	150	54		
	后聚合: 无	150		30	58
2	入口: (a) 6.6×10^{-4} (0.002wt%) (c) 1.4×10^{-5} (0.002wt%)	175	8 250		
	后聚合: 无	175		40	65
3	入口: (a) 6.6×10^{-4} (0.002wt%)	150	54		
	后聚合: (c) 1.4×10^{-5} (0.002wt%)	170	250	40	72
4	入口: (e) 3.9×10^{-4} (0.001wt%)	150	430		
	后聚合: 无	150		30	58
5	入口: (a) 6.6×10^{-4} (0.002wt%) (c) 1.4×10^{-5} (0.002wt%)	175	8 250		
	后聚合: 无	175		40	63
6	入口: (a) 6.6×10^{-4} (0.002wt%)	150	54		
	后聚合: (c) 1.4×10^{-5} (0.002wt%)	170	250	40	70
对比例 3	入口: (c) 1.4×10^{-5} (0.002wt%)	150	2000		
	后聚合: 无	150		30	保护的
对比例 4	入口: (a) 6.6×10^{-4} (0.002wt%)	150	54		
	后聚合: (c) 1.4×10^{-5} (0.002wt%)	150	2000	40	保护的
对比例 5	入口: (a) 6.6×10^{-4} (0.002wt%)	150	54		
	后聚合: (c) 1.4×10^{-5} (0.002wt%)	150	2000	40	60
对比例 6	入口: (c) 1.4×10^{-5} (0.002wt%)	175	8	30	68
	后聚合: 无				

游离基引发剂:

(a) 1, 1-二(叔丁基过氧) 3, 3, 5-三甲基环己烷.

十小时半衰期温度: 90℃.

(c) 二叔丁基过氧化物.

十小时半衰期温度: 124℃.

(e) 2, 2'-偶氮二(2, 4, 4-三甲基戊烷).

十小时半衰期温度: 110℃.

表 3

实施例号	残留单体含量(ppm)	残留二聚体含量(ppm)	残留硫醇(ppm)	耐热分解性(℃)	重均分子量(Mw)	S/H 比
1	250	300	20	304	90,000	1.26
2	220	200	20	307	88,000	1.27
3	220	160	20	307	90,000	1.24
4	280	300	20	300	88,000	1.31
5	220	180	20	305	88,000	1.27
6	220	150	20	305	90,000	1.24
对比例 1	300	2000	20	286	90,000	1.14
对比例 2	290	1300	20	284	90,000	1.20
对比例 5	250	100	20	278	87,000	1.27
对比例 6	320	2600	20	280	90,000	1.10